



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 00 188 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 09 J 11/02**  
C 09 J 9/00  
C 09 J 101/26  
C 09 J 103/02  
C 09 J 103/04

⑳ Aktenzeichen: P 42 00 188.9  
㉑ Anmeldetag: 7. 1. 92  
㉒ Offenlegungstag: 9. 7. 92

DE 42 00 188 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

07.01.91 GB 9100277

⑦① Anmelder:

Courtaulds Fibres Ltd., Coventry, GB; Darriff Ltd.,  
Luton, Bedfordshire, GB

⑦④ Vertreter:

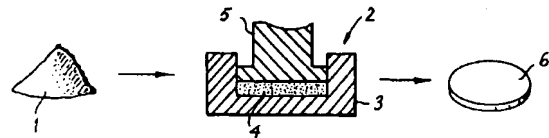
von Föner, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus,  
D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:

Neely, Hugh Bertram, Tingrith, Milton Keynes, GB;  
Parkinson, Christopher, Darley Abbey, Derby, GB;  
Singh Mandair, Arvind-Pal, Coventry, GB

⑤④ Klebstoff

- ⑤⑦ Beschrieben wird eine Klebstoffmischung, die geeignet ist für die Verwendung als Tapetenklebstoff, und ein Gemisch aus einem wasserlöslichen klebenden Polymer, wie einem Cellulosederivat oder Stärke, und einem Produkt (z. B. einem Gemisch aus einer trockenen Säure und einem Karbonat oder Bikarbonat), das in Anwesenheit von Wasser unter Freisetzung eines Gases reagiert. Das Gemisch, das zweckmäßigerweise in Form von gepreßten Tabletten vorliegt, weist einen Feuchtigkeitsgehalt auf, der so niedrig ist, daß eine spürbare Umsetzung im Produkt vor Eintauchen des Gemisches in Wasser verhindert wird.



DE 42 00 188 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Klebstoffe und insbesondere Klebstoffgemische auf der Basis wasserlöslicher klebender Polymere und deren Verwendung als Tapetenklebstoff.

Wasserlösliche Klebstoffe zur Verwendung als Tapetenklebstoffe sind allgemein bekannt. Ursprünglich beruhten derartige Klebstoffe auf Stärke, in den letzten Jahren wurden jedoch klebende Polymere auf Cellulosebasis entwickelt und fanden breite Anwendung. Diese Cellulosestoffe, gewöhnlich Celluloseether, bilden sehr gute Tapetenkleister, sind jedoch problematisch bezüglich der Lösung des Celluloseethers in Wasser bei der Bildung des Kleisters. Große Celluloseetherteilchen lösen sich nämlich in Wasser nur langsam auf. Werden andererseits aber die Celluloseether zu sehr feinen Teilchen vermahlen, zeigen diese die Tendenz zum Zusammenbacken und zur Bildung von Klumpen, die sich wiederum nur langsam auflösen.

Üblicherweise löst man dieses Problem dadurch, daß man die Celluloseetherpulver teilweise vernetzt und sie mit einem Stoff vermischt, der den pH des Wassers ansteigen läßt, wodurch die Vernetzungen abgebaut werden. Zur Anhebung des pH werden gewöhnlich Natriumkarbonat oder -bikarbonat verwendet.

Einerseits wird durch die teilweise Vernetzung vermieden, daß sich unmittelbar nach Einsetzen des Lösungsprozesses Klumpen bilden, und andererseits wird durch das Natriumkarbonat oder -bikarbonat der pH soweit angehoben, daß die teilweise Vernetzung allmählich wieder abgebaut wird, wodurch dann der Celluloseether in Lösung gehen kann.

Es wurde auch vorgeschlagen, die Viskosität des Tapetenkleisters durch Einarbeiten von überaus stark wasseraufnehmenden Stoffen zu erhöhen. Diese Stoffe ("Superabsorber") stellen gewöhnlich stärker vernetzte Celluloseether dar, die hohe Mengen des zur Verfügung stehenden Wassers aufnehmen, wobei lediglich das zur Eindickung des sich lösenden Polymers benötigte interstitielle Wasser zurückbleibt. Bei dieser Art von Klebstoff ist die Konzentration an dem sich lösenden Polymer tatsächlich höher, weshalb auch die Scheinviskosität höher ist. Vorgeschlagen wurden auch sich rascher lösende Tapetenkleister, sog. "Instant"-Kleister. Diese sind jedoch keine eigentlichen "Instant"-Kleister, d. h. sofort lösliche Kleister, da sie erst 3–15 Minuten nach dem Mischen gebrauchsfertig sind.

In der DE-A-31 03 338 wurde ferner vorgeschlagen, schnelllösliche Kleister dadurch herzustellen, daß man sehr fein verteilten, faktisch pulverförmigen, wasserlöslichen Celluloseethern in einem Granulator Wasser zusetzt, um die Korngröße der Teilchen zu erhöhen. Gewöhnlich wird diesen sehr fein verteilten Teilchen ein Feuchtigkeitsgehalt von 40% zugesetzt, wonach diese granuliert und gewöhnlich bis zu einem Restfeuchtigkeitsgehalt von 10% getrocknet werden. Die granulierten, einen Feuchtigkeitsgehalt von 10% aufweisenden Celluloseether können mit Hilfe einer Tablettenpresse tablettiert werden.

Die Erfindung stellt ein Klebstoffgemisch bereit, das eine Trockenmischung aus einem wasserlöslichen klebenden Polymer und einem in Anwesenheit von Wasser unter Freisetzung eines Gases reagierenden Produkt darstellt.

Unter dem Ausdruck "trocken" wird hier ein Feuchtigkeitsgehalt verstanden, der so gering ist, daß eine merkliche Reaktion im Produkt vor dem Eintauchen des Gemischs in Wasser verhindert wird.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Mischung liegt unter 1% bzw. unter 0,75% oder 0,5%, insbesondere unter 0,25% oder unter 0,2% oder unter 0,15% oder unter 0,1% oder unter 0,05%. Alle Prozentangaben bedeuten hier Gewichtsprozent.

Das in Anwesenheit von Wasser reagierende Produkt kann aus zwei Komponenten gebildet werden und kann außerdem noch eine trockene Säurekomponente und ein Karbonat oder Bikarbonat umfassen. Die Säure kann ausgewählt werden unter Zitronen-, Sulphamid- und Weinsäure. Das Karbonat oder Bikarbonat ist vorzugsweise Natriumkarbonat, es kann aber auch ein Kalium-, Lithium- oder Ammoniumsalz sein.

Das klebende Polymer kann ein Cellulosederivat, eine Stärke, modifizierte Stärke oder eine Mischung aus beidem oder mehreren derartigen Komponenten sein. Das Cellulosederivat kann ein Celluloseether, vorzugsweise Methyl-, Carboxymethyl-, Hydroxyethylmethyl-, Ethylhydroxyethyl- oder Hydroxypropylmethylcellulose sein. Das Cellulosederivat kann leicht vernetzt sein, damit es bei einem pH von über 8 löslich ist und um die Lösung in Wasser zu verzögern. Die Vernetzung kann durch Glyoxaladditionen erfolgen. Es kann ein Überschuß der basischen Komponente, wie z. B. des Karbonats gegenüber der Säurekomponente vorliegen, um einen pH von mindestens 8 in der Lösung nach dem Lösen zu gewährleisten. Vorzugsweise liegt der pH in einem Bereich zwischen 8 und 9,5.

Bestimmte Celluloseether können vernetzt sein, um ihre Wasserunlöslichkeit und die Bildung von Superabsorbern zu gewährleisten. Bestimmte Celluloseether können auch nur teilweise vernetzt sein, um das Einsetzen der Lösung während des Eintauchens in Wasser zu verzögern. Einige oder alle Celluloseether können in Form von Granulat oder Pulver vorliegen.

Das Klebstoffgemisch kann zu Tabletten verpreßt werden. Im Falle von Tabletten beträgt der Gesamtfeuchtigkeitsgehalt der Mischung vorzugsweise weniger als 0,25%. Die Preßbelastung sollte einen Wert von ca. 10 000 N/cm<sup>2</sup> nicht übersteigen. Die Tabletten sollten in trockener Atmosphäre verpreßt und unmittelbar danach vorzugsweise in einer feuchtigkeitsundurchlässigen Verpackung luftdicht eingeschlossen werden. In einer einzigen Verpackung kann eine größere Zahl von Tabletten eingeschlossen werden oder diese kann in Form einer Blisterpackung mit einer Vielzahl von Vertiefungen vorliegen, wobei jede Vertiefung eine Tablette enthält. Der wasserlösliche Klebstoff kann auch ein Gemisch aus Klebstoffen auf Cellulose- und Stärkebasis darstellen.

Die Tabletten können eine Größe aufweisen, bei der sie im Falle der Mischung mit einem Wasservolumen von jeweils 200 ml, 250 ml, 300 ml, 350 ml, 500 ml, 1 l, 2 l und 5 l, 0,3 l, 0,6 l, 1,1 l, 2,3 l oder 4,5 l einen entsprechenden Tapetenklebstoff von zufriedenstellender Qualität ergeben.

Die Tablette kann Würfel-, Parallelepiped- oder Scheibenform aufweisen. Der Querschnitt einer scheibenförmigen Tablette kann kreisförmig oder oval sein. Die Tablette kann Mittel zum Abbau wie Stärke, einen

Superabsorber, Kieselerde oder Talk enthalten. Außerdem kann sie ein oder mehrere Bindemittel wie ein Leichtöl oder Stärke enthalten.

In den beigefügten Zeichnungen zeigen:

**Fig. 1** eine schematische Darstellung des Tablettiervfahrens,

**Fig. 2** eine perspektivische Ansicht einer Blisterpackung mit einer Vielzahl von Vertiefungen,

**Fig. 3** die Abhängigkeit der Gebrauchseigenschaften von der Lagerungsdauer und

**Fig. 4** die Abhängigkeit der Viskosität von der Lagerungsdauer.

**Fig. 1** zeigt einen Haufen 1 der Trockenmischung, die in eine mit 2 bezeichnete Presse gegeben wird. Diese umfaßt eine Matrize 3, in die das Pulver 4 gegeben wird, und einen Kolben 5, der auf das Pulver gepreßt wird, wodurch man eine Tablette 6 erhält. Unmittelbar nach ihrer Herstellung werden die Tabletten in die einzelnen Vertiefungen 7, 8 usw. der Blisterpackung abgelegt, wonach diese mit einer Deckschicht abgedichtet wird. Gewöhnlich wird die Blisterpackung aus wasserundurchlässigem Kunststoff hergestellt. Außerdem können Bruchlinien wie z. B. in Form der gestrichelten Linien 9 und 10 vorgesehen sein, damit jede Tablette einzeln der Blisterpackung entnommen werden kann.

In einer ersten Testserie wurden vier Formulierungen in Pulverform gemischt. Die Daten zu den einzelnen Mischungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle I

	Formulierung	Druck (N/cm <sup>2</sup> )	Tabletten- festigkeit	Auf- lösungs- dauer (min)	Eindickungseigenschaften
5					
10	1) B2/15-(67%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (28%) NaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> C/A A250-(5%)	—	—	1	2-3 min; infolge eingeschlossener Luftblasen trübes Aussehen (Viskosität 4500 mPas)
15					
20	2) B2/15-(69%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (31%) NaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> C/A	—	—	1	4-5 min; Luftblaseneinschlüsse
25					
30	3) HPM 30 000-(67%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (28%) NaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> C/A A250-(5%)	—	—	1	4-5 min; körniges Aussehen (Viskosität 11 300 mPas)
35					
40	4) HPM 30 000-(69%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (31%) NaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> C/A	—	—	1	4-5 min; körniges Aussehen (Viskosität 12 000 mPas)
45					
50	2) B2/15-(69%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (31%) NaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> C/A	30 000	undeutliche Kanten	—	—
55					
60	3) HPM 30 000-(67%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (28%) NaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> C/A A250-(5%)	30 000	undeutliche Kanten	—	—
	4) HPM 30 000-(69%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (31%) NaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> C/A	30 000	undeutliche Kanten	—	—

Die Bezeichnung B2/15 steht für Celacol HPM 15000 P (100 mesh), eine Hydroxypropylmethylcellulose mit einer Teilchengröße von unter 150 µm und einer Viskosität in 2%iger wäßriger Lösung von 15 000 mPas, ermittelt mit Hilfe eines Ostwald-Viskosimeters, das auf 20°C eingestellt wurde. C/A bedeutet Zitronensäure. Das Verhältnis Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : NaHCO<sub>3</sub> : Zitronensäure betrug in allen Fällen 1 : 11 : 7. A250 bedeutet feinverteilte Carboxymethylcellulose als Superabsorber, die ca. 50mal mehr, als ihrem eigenen Gewicht entspricht, an deionisiertem Wasser zu absorbieren vermag.

HPM 30 000 bedeutet Hydroxypropylmethylcellulose von einem Molekulargewicht, bei dem sich bei einer 1%igen Lösung in deionisiertem Wasser eine Viskosität von zwischen 1300 und 1700 mPas ergibt, gemessen mit Hilfe eines Ostwald-Viskosimeters, das auf 20°C eingestellt wurde. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß alle vier Formulierungen sich überaus rasch auflösen und sich innerhalb von 2–5 min eindickten. Wurde das Pulver in Wasser geschüttet, und zwar in einer Normmenge von 298 g Pulver auf 100 cm<sup>3</sup> Wasser, schäumte das Pulver auf und löste sich sehr rasch, was aus Tabelle 1 zu ersehen ist. 5

Mit den Pulverformulierungen aus Tabelle 1 wurden bezüglich der Steuerung ihres Wassergehalts keine Versuche durchgeführt. Versuche wurden jedoch durchgeführt zur Formulierung von Tabletten aus den Formulierungen 2, 3, und 4. 8 g Pulver wurden zu diesem Zweck in eine Tablettierpresse gegeben und unter einem Druck von 30 000 N/cm<sup>2</sup> tablettiert. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wurden zwar Tabletten erhalten, jedoch mit undeutlichen Kanten. Wurden diese Tabletten in Wasser gegeben, begannen sie sich aufzulösen, bildeten jedoch ein klumpiges Gemisch mit gelähnlichem Aussehen, was die vollständige Auflösung verhinderte. Die Tabletten waren daher teilweise brauchbar, jedoch ist die Effektivität der Verwendung dieser Formulierung in Tablettenform unzureichend. 10

Infolge der Widersprüche im Zusammenhang mit der Erziehung der in Tabelle 1 angeführten Daten wurde eine weitere Testserie durchgeführt, bei der sämtliche pulverförmigen Komponenten zuerst 24 Stunden lang bei 40°C getrocknet und dann über Kieselerde als Trocknungsmittel gelagert wurden. Es wurde außerdem beschlossen, das Natriumbikarbonat wegzulassen und Natriumkarbonat zu verwenden, da Natriumbikarbonat dazu tendiert, feuchter zu sein als Natriumkarbonat. Für den Ausgangsstoff wurde wasserfreie Zitronensäure verwendet. 15

Die verwendeten Formulierungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Celacol WA bedeutet dabei schwach mit Glyoxal vernetztes Hydroxypropylmethylcellulosepulver mit einer Viskosität in 2%iger wäßriger Lösung zwischen 11.500 und 16 000 mPa · s, gemessen mit Hilfe eines Ostwald-Viskosimeters, das auf 20°C eingestellt wurde. B.U. bedeutet Hydroxypropylmethylcellulose mit extrem kleiner Teilchengröße und einer Viskosität in 2%iger wäßriger Lösung von 68 000 und 92 000 mPa · s, ermittelt mit Hilfe eines Ubbelohde-Viskosimeters, das auf 20°C eingestellt wurde. C/A bedeutet Zitronensäure. Die Tabletten wurden diesmal unter einer Preßbelastung von 50 000 N/cm<sup>2</sup> hergestellt. 20

Das Ergebnis der Einhaltung sehr geringer Feuchtigkeitsgehalte war eine starke Verbesserung der Lösungseigenschaften der Tabletten, und zwar selbst nach mehrtägiger Lagerung, was aus Tabelle 2 hervorgeht. 25

Tabelle 2

Formulierung	Druck (N/cm <sup>2</sup> )	Tablettenfestigkeit	Auflösungsdauer	Eindickungseigenschaften und Aussehen								
Celacol WA (48%) C/A (wasserfrei) (20%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (32%)	50 000	schwache Bindung	1-2 min (30 sec. Rühren)	<p>pH = 9,2</p> <table><tr><td></td><td>Viskosität (mPas)</td></tr><tr><td>5 min</td><td>9 000</td></tr><tr><td>7 min</td><td>11 000</td></tr><tr><td>8 min</td><td>13 100</td></tr></table> <p>homogene Lösung, keine Blasen oder Klumpen</p>		Viskosität (mPas)	5 min	9 000	7 min	11 000	8 min	13 100
	Viskosität (mPas)											
5 min	9 000											
7 min	11 000											
8 min	13 100											
B2/15 (48%) C/A (wasserfrei) (20%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (32%)	50 000	schwache Bindung	3-4 min (30 sec. Rühren)	<p>pH = 9,0</p> <table><tr><td></td><td>Viskosität (mPas)</td></tr><tr><td>5 min</td><td>3200</td></tr><tr><td>7 min</td><td>4000</td></tr><tr><td>8 min</td><td>4600</td></tr></table> <p>kleine Klumpen, die nach 30 min verschwinden</p>		Viskosität (mPas)	5 min	3200	7 min	4000	8 min	4600
	Viskosität (mPas)											
5 min	3200											
7 min	4000											
8 min	4600											

Formulierung	Druck (N/cm <sup>2</sup> )	Tablettenfestigkeit	Auflösungsdauer	Eindickungseigenschaften und Aussehen								
B. U. (47,95%) C/A (wasserfrei) (20%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (32%) Leichtöl (0,05%)	50 000	schwache Bindung	2-3 min (30 sec. Rühren)	<table><tr><td></td><td>Viskosität (mPas)</td></tr><tr><td>5 min</td><td>8 400</td></tr><tr><td>7 min</td><td>9 000</td></tr><tr><td>8 min</td><td>11 600</td></tr></table> <p>pH = 9,2</p>		Viskosität (mPas)	5 min	8 400	7 min	9 000	8 min	11 600
	Viskosität (mPas)											
5 min	8 400											
7 min	9 000											
8 min	11 600											
Celacol WA (47,95%) C/A (wasserfrei) (20%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (32%) Leichtöl (0,05%)	50 000	leicht verbesserte Bindung	2-3 min (30 sec. Rühren)	<table><tr><td></td><td>Viskosität (mPas)</td></tr><tr><td>5 min</td><td>8 500</td></tr><tr><td>7 min</td><td>9 300</td></tr><tr><td>8 min</td><td>12 600</td></tr></table> <p>pH = 9,4</p>		Viskosität (mPas)	5 min	8 500	7 min	9 300	8 min	12 600
	Viskosität (mPas)											
5 min	8 500											
7 min	9 300											
8 min	12 600											

Alle pulverförmigen Komponenten wurden länger als 24 Stunden bei 40°C getrocknet.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Aus Tabelle 2 geht ferner hervor, daß die Viskosität mit Ausnahme der Formulierung B2/15 nach dem Eindicken sehr günstig war. Ausgehend von der Erkenntnis, daß sich durch Änderung des Feuchtigkeitsgehalts eine erhebliche Wirkung auf die Tablettiereigenschaften der Mischung erzielen lassen, wurde eine weitere Testserie durchgeführt.

5 Zur Erforschung der Wirkung des Feuchtigkeitsgehalts auf die tablettierten Formulierungen wurde aus einem Ausgangsgemisch aus 45 g Celacol WA, 18 g wasserfreie Zitronensäure, 30 g Natriumkarbonat und 0,1 g Leichtöl eine Serie von Tabletten hergestellt. Sämtliche pulverförmigen Komponenten wurden 24 Stunden lang bei 40°C getrocknet und über Kieselerde als Trocknungsmittel gelagert. Die Tabletten wurden dann in drei Partien aufgeteilt. Die erste umfaßte 16 Tabletten und wurde unmittelbar nach Herstellung in einzelnen verschweißten Polyethylenbeuteln luftdicht abgepackt. Die zweite Partie umfaßte wiederum 16 Tabletten. Diese wurden bei 10 Raumtemperatur äquilibriert, bis sich ein Feuchtigkeitsgehalt im Bereich von 1–2% einstellte, wonach die Tabletten wieder in einzelnen Polyethylenbeuteln verschweißt wurden. Die dritte Partie, die 15 Tabletten umfaßte, equilibrierte man bei Raumtemperatur bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von über 3%, wonach diese Tabletten ebenfalls in einzelnen Polyethylenbeuteln verschweißt wurden.

15 Sämtliche Tabletten ließ man unangetastet. Einige Tabletten aus jeder Partie wurden in Intervallen von ca. einer Woche im Verlaufe von 6 oder 7 Wochen und zwei Tabletten nach Lagerung im Labor im Verlaufe von 10 bzw. 11 Wochen auf ihre Gebrauchseigenschaften hin getestet.

Für die Testzwecke wurde jede Tablette dem jeweiligen Beutel, nachdem man ihn aufgeschnitten hatte, mit einer Pinzette entnommen. Danach wurde sie in deionisiertes Wasser bei 20°C getaucht, so daß die Konzentration der Klebstoffkomponente der Tablette im Wasser 2% betrug. Die Gebrauchseigenschaften der Tabletten wurden ermittelt, indem man den Prozentsatz an Tabletten feststellte, die nach 2 Minuten noch nicht aufgelöst waren. Geeignete Tabletten zerfallen und lösen sich gewöhnlich in weniger als 1 Minute auf.

Fig. 3 zeigt die Gebrauchseigenschaften von drei Partien von Tabletten in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer. Es kann festgestellt werden, daß Tabletten mit einem Anfangsfeuchtigkeitsgehalt von unter 0,5% im Verlaufe von 5 Wochen ausgezeichnetes Gebrauchsverhalten zeigen. Nach 12 Wochen fällt dieses allerdings 25 langsam auf ca. 75% ab. Die Gebrauchseigenschaften von Tabletten mit einem Anfangsfeuchtigkeitsgehalt von 1 bis 2% fällt von der ersten Woche an im Verlaufe von 7 Wochen ziemlich kontinuierlich ab und nach 11 bis 12 Wochen sprunghaft auf ein Plateau zwischen ca. 15 und 55%.

Vergleicht man damit Tabletten mit einem Anfangsfeuchtigkeitsgehalt von über 3%, so stellt man bereits nach 30 einer Woche Verpackung im verschweißten Beutel schlechte Gebrauchseigenschaften fest, die sich bei weiterer Lagerung noch weiter verschlechtern, so daß nach 10 bis 11 Wochen das Gebrauchsverhalten auf unter 25% abgesunken ist.

Außerdem wurde die Viskosität der Lösung 8 Minuten nach Eintauchen der Tablette in Wasser mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeters gemessen. Die Ergebnisse der Tests an den Tabletten mit einem Ausgangsfeuchtigkeitsgehalt von unter 0,5% sowie von über 3% sind Fig. 4 dargestellt. Daraus geht hervor, daß die Viskosität der 35 aus Tabletten mit einem Ausgangsfeuchtigkeitsgehalt von unter 0,5% bereiteten Lösungen gewöhnlich in der Größenordnung von 13 000 mPas liegt, jedoch nach 11 Wochen auf ca. 11 000 abfällt. Dagegen variiert die Viskosität von Lösungen von Tabletten mit einem Ausgangsfeuchtigkeitsgehalt von über 3% nie sehr stark und bewegt sich immer in einem Bereich von 5500 bis 7000 mPas.

40 Es wurde festgestellt, daß die Verminderung der Gebrauchseigenschaften der Tabletten mit ihrem Unvermögen zu zerfallen und der Entwicklung eines schleimigen Films um die teilweise zerfallenen Tabletten zusammenhängt, was eine weitere Auflösung der Tabletten bzw. ihrer abgebrochenen Stücke verhindert.

Tabelle 3 und 4 illustrieren die Viskosität nach 8 Minuten bei Verwendung von Tabletten mit einem Anfangsfeuchtigkeitsgehalt von unter 0,5% (Tabelle 3) und mit einem Anfangsfeuchtigkeitsgehalt von über 3% (Tabelle 4). Fig. 4 beruht auf den in den Tabellen 3 und 4 enthaltenen Daten.

Tabelle 3

Feuchtigkeitsgehalt &lt; 0,5%

	Wochen	Viskosität (mPas)
50	1	13 000
55	2	13 200
	3	12 100
	4	12 400
	5	13 000
60	10	10 000
	11	9 300

65



Tabelle 4

Feuchtigkeitsgehalt &gt; 3%

Wochen	Viskosität (mPas)	
1	6 050	5
2	6 100	
3	5 700	10
4	5 900	
5	6 200	
10	6 500	
11	6 100	15

Zur weiteren Erforschung des Feuchtigkeitsgehalts der Tabletten wurde der genaue Feuchtigkeitsgehalt der übrigen Tabletten der drei Partien von Tabletten gemessen. Zuerst wurde abgekratztes Material von jeder Tablette gemessen, bevor diese in Polyethylenbeutel luftdicht verpackt wurde, und schließlich wurden die Tabletten unmittelbar nach ihrer Entnahme aus den verschweißten Beuteln auf ihren Feuchtigkeitsgehalt hin geprüft. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der restlichen Tabletten aus allen drei Partien zusammengefaßt, wobei I den Ausgangsgehalt und F den Endgehalt an Feuchtigkeit nach Belassen der Tabletten in den verschweißten Beuteln während der in der Spalte "Wochen" angegebenen Zeitdauer bedeuten.

Tabelle 5

Feuchtigkeitsgehalt

Wochen	Partie 1 Feuchtigkeitsgehalt < 0,5%		Partie 2 Feuchtigkeitsgehalt 1—2%		Partie 3 Feuchtigkeitsgehalt > 3%		
	I	F	I	F	I	F	
1	0,08	0,08	1,13	1,13	3,39	3,39	
2	0,09	0,09	1,20	1,29	3,31	3,72	
3	0,22	0,21	1,35	1,37	3,10	3,15	35
4	0,11	0,24	1,15	1,19	3,41	4,10	
5	0,08	0,38	1,39	1,87	3,45	4,19	
6	0,16	0,37	1,57	2,14	3,31	4,25	
7	—	—	—	—	—	—	40
8	—	—	—	—	—	—	
9	—	—	—	—	—	—	
10	0,13	1,11	1,29	2,25	3,25	3,95	
11	0,14	1,14	1,35	3,39	3,71	4,51	45

Aus Tabelle 5 geht hervor, daß aufgrund des Eindringens von Feuchtigkeit durch die Beutelwand hindurch infolge Diffusion es zu einem allmählichen Anstieg des Feuchtigkeitsgehalts kommt. Ferner ist festzustellen, daß dieser bei überaus trockenen Tabletten prozentual stärker ansteigt als bei den feuchteren Tabletten. Die Tabellen 6 bis 8 enthalten die Ergebnisse bezüglich der Gebrauchseigenschaften in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer, ausgedrückt als Prozentanteil der nach 2 Minuten aufgelösten Tabletten.

Tabelle 6

Feuchtigkeitsgehalt &lt; 5%

Wochen	Gebrauchseigenschaften	
1	100	
2	100	
3	100	60
4	100	
5	95	
6	95	
10	75	65
11	70	

Tabelle 7

Feuchtigkeitsgehalt 1 — 2%

	Wochen	Gebrauchseigenschaften
5	1	100
	2	95
	3	95
10	4	90
	5	80
	6	80
	10	50
15	11	50

Tabelle 8

Feuchtigkeitsgehalt &gt; 3%

	Wochen	Gebrauchseigenschaften
	1	45
25	2	45
	3	40
	4	40
	5	40
	6	—
30	10	25
	11	20

Aus Tabelle 6 geht hervor, daß die Gebrauchseigenschaften der anfänglich sehr trockenen Tabletten nach 4 Wochen sich zu verschlechtern beginnen, was einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 0,24% entspricht. Aufgrund dieser Tatsache wurde festgestellt, der bevorzugte maximale Feuchtigkeitsgehalt der Tabletten dieser speziellen Formulierung 0,25% nicht überschreiten sollte.

Da die der Formulierung zur Freisetzung des Gases zugesetzten Komponenten die Endviskosität der Lösung beeinflussen können, ist es wünschenswert, Gemische aus einem Cellulosederivat und Stärke zu verwenden. In einem weiteren Test wurden daher 6 g granuliert Carboxymethylcellulose mit einem Molekulargewicht, das eine Viskosität von 2 000 mPas, gemessen mit Hilfe eines Ostwald-Viskosimeters, das auf 25°C eingestellt wurde, bei einer 1%igen Lösung in deionisiertem Wasser, ergab, mit 2 g mit kaltem Wasser verrührter Stärke Maisstärke, 0,5 g wasserfreier Zitronensäure und 0,75 g Natriumkarbonat vermischt. Auf diese Weise erhielt man leicht zerfallende Tabletten, die in der daraus erhaltenen Lösung eine hohe Viskosität aufwiesen.

#### Patentansprüche

1. Klebstoffmischung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine trockene Mischung aus einem wasserlöslichen klebenden Polymer und einem in Anwesenheit von Wasser unter Freisetzung eines Gases reagierenden Produktes darstellt.
2. Klebstoffmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ferner Wasser in einer Menge von weniger als 0,05 oder weniger als 0,1 oder weniger als 0,15 oder weniger als 0,2 oder weniger als 0,25 oder weniger als 0,5 oder weniger als 1 Gew.% enthält.
3. Klebstoffmischung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das in Anwesenheit von Wasser reaktionsfähige Produkt aus zwei Komponenten gebildet ist.
4. Klebstoffmischung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine der beiden Komponenten eine trockene Säurekomponente und die andere Komponente ein Karbonat oder Bikarbonat ist.
5. Klebstoffmischung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säurekomponente ausgewählt wird unter Zitronen-, Sulphamid- und Weinsäure.
6. Klebstoffmischung nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Karbonat oder Bikarbonat das Salz eines alkalischen Stoffes der Gruppe Natrium, Kalium, Lithium oder Ammonium ist.
7. Klebstoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Klebstoffmischung ausgewählt wird unter:
  - i) Cellulosederivaten, vorzugsweise einem Celluloseether, ferner bevorzugt ausgewählt unter:
    - a) Methylcellulose
    - b) Carboxymethylcellulose
    - c) Hydroxyethylmethylcellulose
    - d) Ethylhydroxyethylcellulose und

- e) Hydroxypropylmethylcellulose
  - ii) Stärke
  - iii) modifizierten Stärken und
  - iv) Gemischen aus zwei oder mehreren derartigen Klebstoffmischungen.
8. Klebstoffmischung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Celluloseether enthält, der schwach vernetzt ist, damit er bei einem pH von mindestens 8, vorzugsweise jedoch in einem Bereich von 8 bis 9,5 löslich ist. 5
  9. Klebstoffmischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Überschuß an Karbonat oder Bikarbonat enthält, um in der Lösung nach dem Auflösen einen pH von mindestens 8 zu gewährleisten.
  10. Klebstoffmischung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Celluloseether enthält, wobei ein Teil des Celluloseethers so vernetzt ist, daß er wasserunlöslich ist und einen Superabsorber bildet. 10
  11. Tablette, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine trocken verpreßte Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 ist.
  12. Tablette nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie unter einer Preßkraft von höchstens 10 000 N/cm<sup>2</sup> verpreßt wurde. 15
  13. Tablette nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine solche Größe aufweist, daß sie beim Mischen mit einem Wasservolumen von 200 ml, 250 ml, 300 ml, 330 ml, 500 ml, 1 l, 2 l oder 5 l jeweils einen Tapetenklebstoff von zufriedenstellender Qualität ergibt.
  14. Tablette nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Bindemittel, insbesondere ein Leichtöl, enthält. 20
  15. Tablette nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie Kieselerde oder Talk enthält.
  16. Packung mit einer Vielzahl von Tabletten nach einem der Ansprüche 11 bis 15.
  17. Packung in Form einer Blisterpackung mit einer Vielzahl von Vertiefungen, wobei jede dieser Vertiefungen eine einzige Tablette nach einem der Ansprüche 11 bis 15 enthält. 25

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

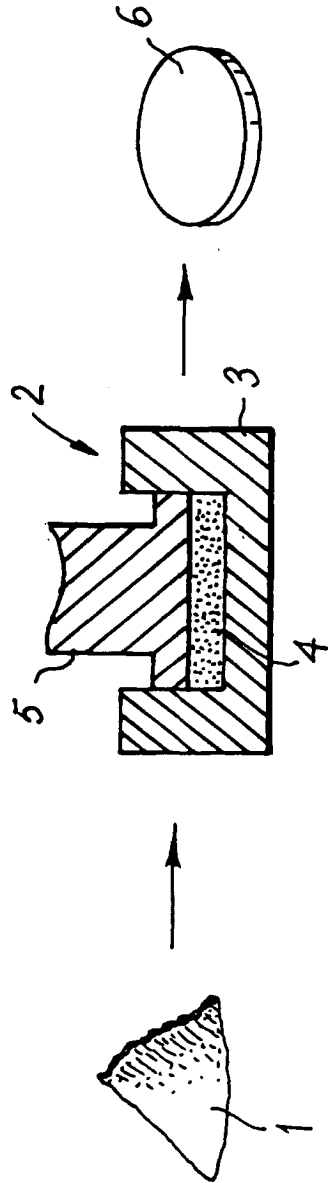


FIG. 1

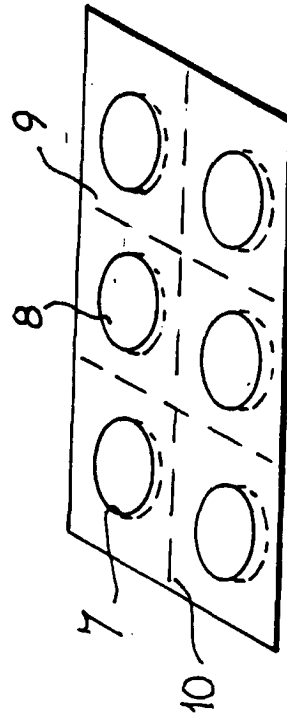


FIG. 2

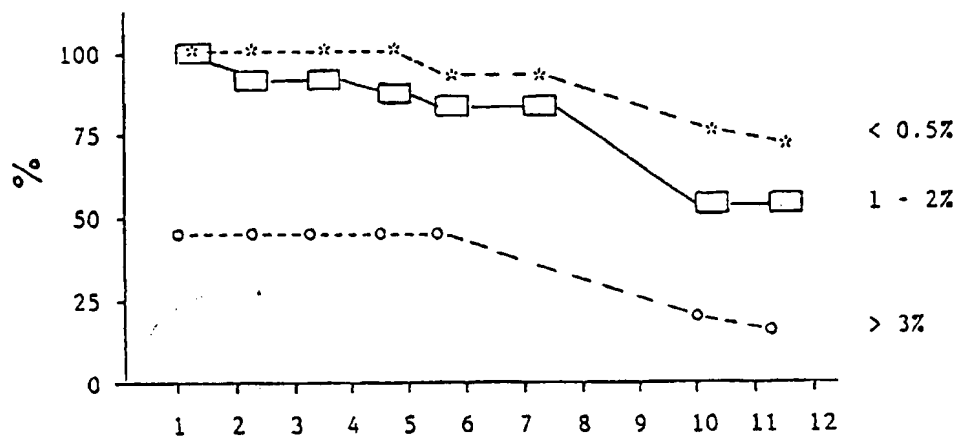


FIG. 3

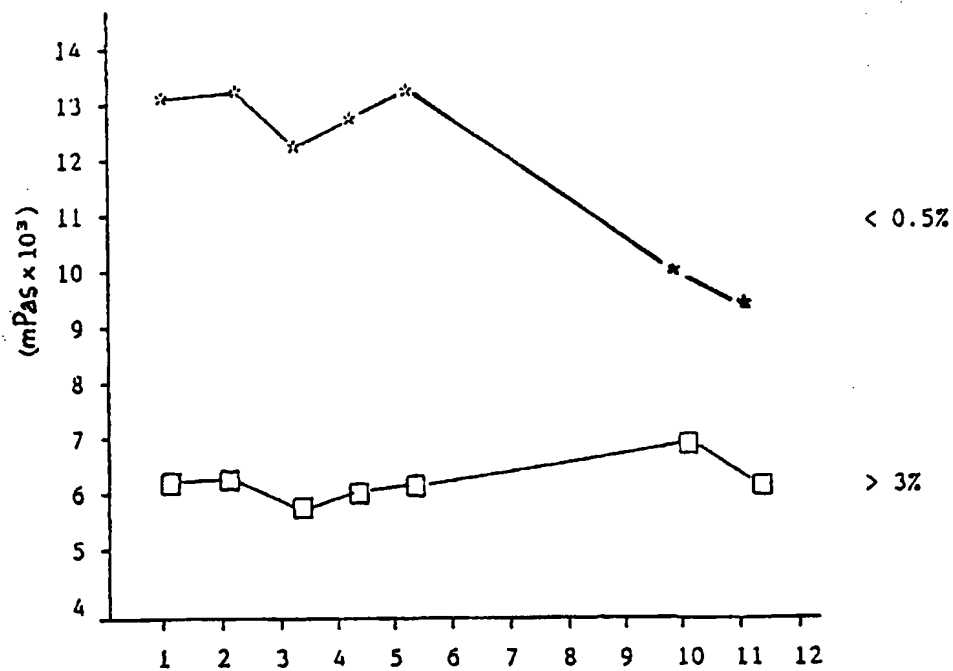


FIG. 4